

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-073679

(43)Date of publication of application : 19.03.1996

(51)Int.CI. C08L 23/16
C08J 9/30
C08K 5/00

(21)Application number : 06-232320

(71)Applicant : BRIDGESTONE CORP

(22)Date of filing : 01.09.1994

(72)Inventor : TOYOSAWA SHINICHI

MASHITA SHIGEHIKO

IMAI YASUSHI

MATSUSE TAKAHIRO

WAKANA YUICHIRO

FUKAHORI YOSHIHIDE

(54) POLYMER NETWORK STRUCTURE AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a structure suitable as a cushioning material, etc., or uses taking advantage of oozing out, by retaining a low-molecular material between a three-dimensional continuous network skeleton comprising an ethylene/ propylene copolymer.

CONSTITUTION: This structure is obtained by blending (A) \leq 30wt.% (preferably 7–25wt.%) of a copolymer consisting essentially of ethylene and propylene and having \geq 60wt.% (especially preferably 90wt.%) ethylene content with (B) a low-molecular material having preferably \leq 10,000 number-average molecular weight and composed on a softener, a plasticizer, a tackifier, an oligomer and a lubricant and retains the component B between a three-dimensional continuous network skeleton comprising the component A. The component A may contain 1–15wt.% (preferably 2–10wt.%) of a third component such as 1,5-hexadiene, dicyclopentadiene and ethylidene/norbornene.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-73679

(43)公開日 平成8年(1996)3月19日

(51)Int.Cl.⁶

C 08 L 23/16
C 08 J 9/30
C 08 K 5/00

識別記号
KEG

府内整理番号
CES

F I

技術表示箇所

(21)出願番号 特願平6-232320

(22)出願日 平成6年(1994)9月1日

審査請求 未請求 請求項の数2 FD (全5頁)

(71)出願人 000005278

株式会社ブリヂストン
東京都中央区京橋1丁目10番1号

(72)発明者 豊澤 真一

埼玉県所沢市荒幡1407-15

(72)発明者 貝下 成彦

東京都小平市小川東町3-2-6-506

(72)発明者 今井 康

東京都小平市小川東町3-5-5-820

(72)発明者 松瀬 貴裕

東京都小平市小川東町3-3-5-209

(74)代理人 弁理士 小島 隆司

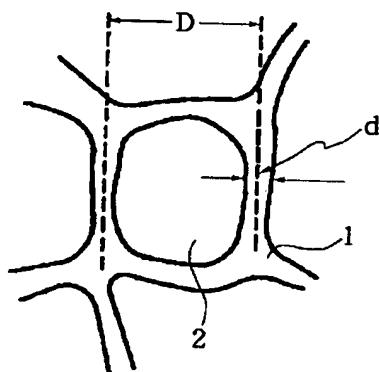
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高分子網状構造体及びその製造方法

(57)【要約】

【構成】 エチレンとプロピレンとを主成分とするエチレン含有量が60重量%以上の共重合体と低分子材料とを混合して得られ、上記共重合体よりなる三次元連続網状骨格間に該低分子材料が保持されてなることを特徴とする高分子網状構造体。

【効果】 本発明の高分子網状構造体は、エチレン-プロピレン系共重合体で構成された三次元連続網状骨格間に低分子材料が保持され、多孔質材料に低分子材料が封入された構造を有し、それ自体がクッション材料等として、あるいは低分子材料の滲みだしを利用するなど広い用途に利用することができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレンとプロピレンとを主成分とするエチレン含有量が60重量%以上の共重合体と低分子材料とを混合して得られ、上記共重合体よりなる三次元連続網状骨格間に該低分子材料が保持されてなることを特徴とする高分子網状構造体。

【請求項2】 エチレンとプロピレンとを主成分とするエチレン含有量が60重量%以上の共重合体と低分子材料とを該共重合体の含有量が30重量%以下の割合となるように用いて混合することを特徴とする請求項1記載の高分子網状構造体の製造方法。 10

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、エチレン-プロピレン系共重合体で構成された三次元連続網状骨格間に低分子材料が保持され、多孔質材料に低分子材料が封入された構造を有し、それ自体がクッション材料等として、あるいは低分子材料の滲みだしを利用する用途などに利用される高分子網状構造体及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 近年、特開平5-239256号公報等に示されているように、三次元連続網状骨格構造を有する高分子有機材料と低分子材料との高分子ブレンド材料が知られている。

【0003】 この高分子ブレンド材料は、高分子有機材料と低分子有機材料とからなる混合系であり、少量成分の高分子有機材料を三次元網状骨格構造とすることにより、低分子有機材料の特性を維持した上で、低分子有機材料の欠点を高分子有機材料で補うと共に、低分子有機材料及び高分子有機材料配合による相乗効果で諸特性が著しく改善された高分子網状構造体である。 20

【0004】 このため、幅広い用途に応用が可能であるが、更に物性を改良し、より広い用途展開が求められている。

【0005】 本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、広い用途に応用が可能な高分子網状構造体及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段及び作用】 本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、エチレンとプロピレンとを主成分とするエチレン含有量が60重量%以上の共重合体と低分子材料とを該共重合体が30重量%以下の含有量となるように混合することにより、エチレンとプロピレンとを主成分とする共重合体で構成された三次元網状骨格構造を持つ高分子網状構造体が得られること、この高分子網状構造体は、網状構造体のセルが非常に密であると共に、均一で、しかもゴム弾性を有し、低分子材料として広範囲のものを保持性よく封入することができて、応用範囲の広い高分子網状構造体であることを見い出し、本発明をなすに至ったもので 30

ある。

【0007】 従って、本発明は、(1) エチレンとプロピレンとを主成分とするエチレン含有量が60重量%以上の共重合体と低分子材料とを混合して得られ、上記共重合体よりなる三次元連続網状骨格間に該低分子材料が保持されてなることを特徴とする高分子網状構造体、及び(2) エチレンとプロピレンとを主成分とするエチレン含有量が60重量%以上の共重合体と低分子材料とを該共重合体の含有量が30重量%以下の割合となるように用いて混合することを特徴とする上記(1)記載の高分子網状構造体の製造方法を提供する。

【0008】 以下、本発明について更に詳しく説明すると、本発明の高分子網状構造体は、内部連通空間を有する三次元連続網状骨格体がエチレン-プロピレン系共重合体により構成されたものである。

【0009】かかる共重合体は、エチレンとプロピレンとを主成分とするエチレン・プロピレン系ゴム(EPR)であり、エチレン含有量が60重量%以上である必要がある。エチレン含有量が60重量%未満では高分子網状構造体の物性に劣る。好ましくは65重量%以上、更に好ましくは70重量%以上であるが、その上限は95重量%、特に90重量%であることが好ましい。また、三次元連続網状骨格は、結晶構造、凝集構造等の硬質ブロック部分と、アモルファス構造などの軟質ブロック部分と一緒に持ち合わせていることが好ましく、このためEPRの結晶化度は3%以上、好ましくは5%以上、最も好ましくは8%以上であることが好ましいが、その上限は60%、特に50%であることが好ましい。更に、エチレンのブロック性を表すポリエチレン部の融点(Tm)は、示差走査熱量測定法(DSC)で25°C以上、好ましくは30°C以上、更に好ましくは35°C以上とすることが望ましい。なお、共重合体の数平均分子量は、20000以上、好ましくは30000以上、更に好ましくは40000以上することがよい。

【0010】 上記共重合体は、必要によりエチレンとプロピレン以外の共重合成分を含んでいても良い。この共重合成分としては、例えば1,5-ヘキサジエン、1,4-ヘキサジエン、ジシクロペニタジエン、エチリデン・ノルボルネン等が挙げられ、エチレン、プロピレンにこれら第三成分を配合して、EPDMとしてもよい。この場合、第三成分の含有量は共重合体全体の1~15重量%、好ましくは2~10重量%とすることが望ましい。

【0011】 更に、本発明にかかる三次元連続網状骨格は、上記EPR、EPDMを例えれば水酸基などの親水基や、ニトロ基等の親油基をつけて変性し、その特性を変えることも用途によっては有効である。

【0012】 このような共重合体から構成される三次元連続網状骨格は、図1に示すようなミクロ構造を有する。なお、図1において、1は上記共重合体からなる三

次元連続網状骨格、2は内部連通空間であり、この内部連通空間2内に後述する低分子材料が保持される。ここで、図1において、骨格1の平均径dは8μm以下、好ましくは0.5~5μmの範囲、またセルの平均径Dは80μm以下、好ましくは1~50μmの範囲であるものが望ましい。更に空孔率は40%以上、好ましくは50~95%の範囲であることが望ましい。

【0013】一方、上記内部連通空間内に保持される低分子材料としては、固体でも液体でもよく、用途に応じて種々のものが使用可能である。低分子材料が有機材料であれば、その数平均分子量は20000未満であり、好ましくは10000以下、更に5000以下であるものがよい。低分子材料としては特に制限はないが、次のものを例示することができる。

①軟化剤：鉱物油系、植物油系、合成系などの各種ゴム用、或いは樹脂用軟化剤。鉱物油系としては、アロマティック系、ナフテン系、パラフィン系等のプロセス油などが挙げられる。植物油としては、ひまし油、綿実油、あまに油、菜種油、大豆油、バーム油、やし油、落花生油、木ろう、バインオイル、オリーブ油など。

②可塑剤：フタル酸エステル、フタル酸混基エステル、脂肪族二塩基酸エステル、グリコールエステル、脂肪酸エステル、リン酸エステル、ステアリン酸エステル等の各種エステル系可塑剤、エポキシ系可塑剤、その他プラスチック用可塑剤、又はフタレート系、アジベート系、セバケート系、 fosfate系、ポリエーテル系、ポリエステル系などのNBR用可塑剤。

③粘着付与剤：クマロン樹脂、クマロン-インデン樹脂、フェノールテルビン樹脂、石油系炭化水素、ロジン誘導体等の各種粘着付与剤（タッキファイバー）。

④オリゴマー：クラウンエーテル、含フッ素オリゴマー、ポリブテン、キシレン樹脂、塩化ゴム、ポリエチレンワックス、石油樹脂、ロジンエステルゴム、ポリアルキレングリコールジアクリレート、液状ゴム（ポリブタジエン、スチレン-ブタジエンゴム、ブタジエン-アクリロニトリルゴム、ポリクロロブレン等）、シリコーン系オリゴマー、ポリ- α -オレフィン等の各種オリゴマー。

⑤滑剤：パラフィン、ワックス等の炭化水素系滑剤、高級脂肪酸、オキシ脂肪酸等の脂肪酸系滑剤、脂肪酸アミド、アルキレンビス脂肪酸アミド等の脂肪酸アミド系滑剤、脂肪酸低級アルコールエステル、脂肪酸多価アルコールエステル、脂肪アルコール、多価アルコール、ポリグリコール、ポリグリセロール等のアルコール系滑剤、金属石鹼、混合系滑剤等の各種滑剤。

【0014】その他、ラテックス、エマルジョン、液晶、歴青組成物、粘土、天然のデンプン、糖、更に無機系のシリコンオイル、fosfate等も使用することができる。更に、牛油、豚油、馬油等の動物油、鳥油、魚油、蜂蜜、果汁、チョコレート、ヨーグルトなどの乳

製品、炭化水素系、ハロゲン化炭化水素系、アルコール系、フェノール系、エーテル系、アセタール系、ケトン系脂肪酸系、エステル系、窒素化合物系、硫黄化合物系等の有機溶剤、あるいは種々の薬効成分、土壤改良剤、肥料類、石油類、水、水溶液なども用いることができる。

【0015】更に、本発明においては、上述した材料以外に、必要に応じて更に次のような充填剤を配合してもよい。即ち、クレー、珪藻土、カーボンブラック、シリカ、タルク、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、金属酸化物、マイカ、グラファイト、水酸化アルミニウム等の鱗片状無機充填剤、各種の金属粉、木片、ガラス粉、セラミック粉、粒状乃至粉末ポリマー等の粒状乃至粉末状固体充填剤、その他各種の天然又は人工の短纖維、長纖維（例えば、わら、毛、ガラスファイバー、金属ファイバー、その他各種のポリマーファイバー等）などを配合することができる。

【0016】本発明の高分子網状構造体は、上述したようにエチレン-プロピレン系共重合体で構成された三次元連続網状骨格間（内部連通空間内）に低分子材料が保持されているものであるが、この場合、できる限り少量の共重合体によって三次元連続網状骨格を形成することが望ましい。

【0017】ここで、三次元連続網状骨格を構成する共重合体の量をA、低分子材料の量をBとしたとき、共重合体の重量分率 [$(A / (A + B) \times 100)$] が、30%以下、好ましくは7~25%以下であることが望ましい。

【0018】本発明の高分子網状構造体は、上述した所定量のエチレン-プロピレン系共重合体と低分子材料及び必要に応じてその他の成分を、該共重合体が三次元連続網状骨格構造を形成しうる混合条件にて混合することにより得ることができる。

【0019】具体的には、高剪断型混合機などの高速攪拌機を用い、攪拌速度を300 rpm以上、好ましくは500 rpm以上、更に好ましくは1000 rpm以上として混合することが推奨される。高速に攪拌しない場合、例えばロールやローター型ミキサー、シリンダー型ミキサーを用い、低速度で混合した場合は、目的とするエチレン-プロピレン系共重合体の均一な三次元連続網状骨格構造を得ることは困難である。また、混合温度は100~250°C、好ましくは150~200°Cの範囲が望ましく、混合時間は1~120分、好ましくは2~90分程度がよい。

【0020】なお、上述した混合を行った後、硫黄や有機過酸化物等の加硫剤を混合するか、あるいは電子線照射するなどの方法で架橋を行うことができる。

【0021】このようにして得られる高分子網状構造体は、網目の詰まったエチレン-プロピレン共重合体の三次元連続網状骨格間に上述した低分子材料が保持された

構造を有し、弾性率を極めて低い範囲までコントロールすることができる。このため本発明の高分子網状構造体は幅広い産業分野、特に家電、スポーツ用品、産業機器、精密機器、輸送機器、建築、土木、医療、レジャー等の分野における商品の提供が可能である。例えば、防振・制振・緩衝材として、シール材、パッキング、ガスケット、グロメット等の固定部材、マウント、ホルダー、インシュレーター等の支持部材、ストッパー、クッション、バンパー等の緩衝部材が挙げられる。更に、衝撃吸収材としてグラブ、ミット、ゴルフクラブ、テニスラケット等のスポーツ用品、靴中底用、各種玩具、オーディオ機器、電子・電気機器、あるいはベッド、椅子、特に長時間同じ姿勢を続ける医療用ベッド、理容用・美容用ベッド、観劇用椅子、さらには振動を受ける車両用材料として好適に用いられる。

【0022】また、義足、義手、ロボット、心電図測定用電極材、低周波治療器用電極材などの医療機器にも用いることができる。更に、超低硬度ゴムとしてOA機器用、免震ゴム、防振ゴム、さらにはレース用タイヤなどにも用いることができる。その他、低硬度プラスチックとして各種の成形材料にも用いることができる。更に、低分子材料の外部への放出のコントロールが可能であるため、芳香剤、医療用剤、機能材などの放出性を利用した各種徐放性材料にも用いられる。特に、紙（紙以外の薄葉体状物を含む）送りゴムロール、例えば複写機、プリンター等のOA機器や現金自動取引装置（ATM）、両替機、計数機、自動販売機、キャッシュディスペンサ

ー（CD）等の各種送りロールに適している。

【0023】

【発明の効果】本発明の高分子網状構造体は、エチレン-プロピレン系共重合体で構成された三次元連続網状骨格間に低分子材料が保持され、多孔質材料に低分子材料が封入された構造を有し、それ自体がクッション材料等として、あるいは低分子材料の滲みだしを利用するなど広い用途に利用することができる。

【0024】また、本発明の製造方法は、かかる構造体を容易かつ確実に製造することができる。

【0025】

【実施例】以下、実施例と比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。

【0026】【実施例、比較例】エチレン-プロピレン系共重合体として、表1に示したエチレン含有量、結晶化度、ポリエチレン部の融点（T_m）、数平均分子量のものを用いると共に、同表に示す低分子材料を用い、エチレン-プロピレン系共重合体と低分子材料とを同表に示す混合率で高剪断型混合機により同表に示す攪拌条件において攪拌して高分子網状構造体を得た。

【0027】得られた高分子網状構造体について、骨格の平均径とセルの平均径を求めた。結果を表1に併記する。

【0028】

【表1】

		実施例							比較例
		1	2	3	4	5	6	7	
EPR	エチレン含有量(wt%)	78	78	78	72	74	78	78	50
	結晶化度(%)	12	12	12	14	5	12	12	≈0
	Tm(°C)	48	48	48	54	47	48	48	-
	数平均分子量	20万	20万	20万	25万	25万	27万	27万	20万
低分子材料の種類*		DIDA	DIDA	DIDA	PB	DIDA	DOP	DOA	DIDA
EPR混合率(wt%)		11	15	20	20	20	20	15	20
操作条件	温度(°C)	180	180	180	160	180	180	180	180
	回転数(rpm)	3000	3000	3000	2000	2000	1500	3000	2000
	時間(分)	60	60	60	60	60	60	60	60
骨格の平均径(μm)		1~2	1~2	1~2	1~2	1~2	1~2	1~2	-
セルの平均径(μm)		10~20	15	10	5~10	10	15	10	-

*

DIDA：ジイソデシル・アジペート

PB：ポリブテン(分子量300)

DOP：ジ-2-エチルヘキシル・フタレート

DOA：ジ-2-エチルヘキシル・アジペート

【図面の簡単な説明】

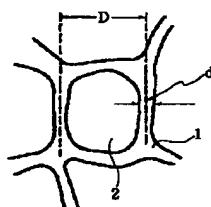
【図1】本発明の網状構造体のセル構造を示す概略図で
ある。

* 【符号の説明】

1 三次元連続網状構造

* 2 内部連通空間

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 若菜 裕一郎

東京都小平市小川東町3-5-5-763

(72)発明者 深堀 美英

東京都八王子市散田町2-9-7

THIS PAGE BLANK (USPTO)